



⑬ BUNDESREPUBLIK
DEUTSCHLAND



DEUTSCHES
PATENTAMT

⑫ **Offenlegungsschrift**
⑩ **DE 197 07 970 A 1**

⑦ Aktenzeichen: 197 07 970.9
② Anmeldetag: 27. 2. 97
④ Offenlegungstag: 3. 9. 98

⑤ Int. Cl.⁶:
C 08 G 77/388
D 06 M 15/643
C 08 L 83/10
C 09 G 1/00
C 14 C 9/00
A 61 K 7/00
A 61 K 7/06
// C08G 77/26,77/10,
77/24

DE 197 07 970 A 1

⑦ Anmelder:
Wacker-Chemie GmbH, 81737 München, DE

⑦ Erfinder:
Lautenschlager, Hans-Jürgen, Dipl.-Chem. Dr.,
84533 Haiming, DE; Lampelzammer, Helga, 84489
Burghausen, DE

⑤ Polycarbonsäurefunktionelle Polyorganosiloxane
⑤ Die polycarbonsäurefunktionellen Polyorganosiloxane
besitzen mindestens eine Einheit der allgemeinen Formel
1



mit einem polycarbonsäurefunktionellen Rest X der allge-
meinen Formel 2



wobei Z, Z¹, R, R¹, R², a und b die in Anspruch 1 angege-
benen Bedeutungen aufweisen.

DE 197 07 970 A 1

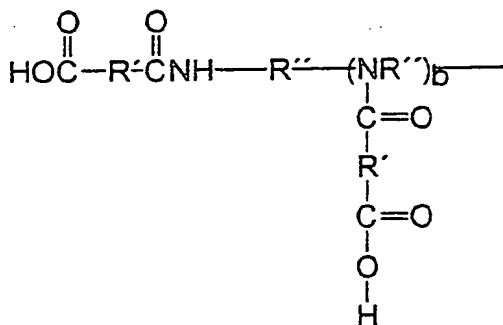
Beschreibung

Die Erfindung betrifft polycarbonsäurefunktionelle Polyorganosiloxane, deren Herstellung und Verwendung.

EP-A-95676 beschreibt die Herstellung carbonsäurefunktioneller Polysiloxane, welche mindestens eine Einheit mit der Formel



besitzen, in denen A ein carbonsäurefunktionelles Radikal ist mit der Formel



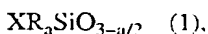
worin R ein monovalenter Kohlenwasserstoffrest mit bis zu 30 Kohlenstoffatomen ist, R' ein zweiwertiger Kohlenwasserstoffrest ist, der ausgewählt wird aus $(\text{CH}_2)_n$, $\text{C}=\text{C}$, $\text{C}_{14}\text{H}_{26}$ oder einem cyclischen Kohlenwasserstoffrest aus C_3H_4 , C_4H_6 , C_5H_8 , C_6H_4 , C_6H_6 , C_6H_8 , C_6H_{10} und C_{10}H_6 , oder einem bicyclischen Rest aus C_7H_8 , C_7H_{10} , C_8H_{10} und C_8H_{13} . R'' ausgewählt wird aus gesättigten divalenten Kohlenwasserstoffresten, Kohlenwasserstoffoxyresten, in denen die Kohlenwasserstoffgruppe an das Silicium über eine Kohlenstoffbindung gebunden ist und der Sauerstoff in Form einer Etherbindung vorliegt, a eine Zahl von 0 bis 2, b eine Zahl von 0 bis 10 und y eine Zahl von 0 bis 10 ist.

Die Behandlung von Textilien mit den carbonsäurefunktionellen Polysiloxanen ist vorgeschlagen.

Die DE-A-44 (04 890) beschreibt ein Verfahren zum Hydrophobieren von Leder und Pelzfellen mit Emulsionen von kammartig carboxylfunktionalisierten Polysiloxanen, bei denen die Carboxylgruppen über Spacergruppen an die Polymerhauptkette gebunden sind. In den Beispielen werden Leder mit Polysiloxanen hydrophobiert, deren Carboxylgruppe über einen $(\text{CH}_2)_{10}$ -Spacer an die Polymerhauptkette gebunden sind.

Die Haftung der bekannten carbonsäurefunktionellen Polysiloxane an gegerbtem Leder ist zu gering, mit der Folge, daß die Imprägnierungswirkung ebenfalls unbefriedigend ist.

Gegenstand der Erfindung sind polycarbonsäurefunktionelle Polyorganosiloxane, welche mindestens eine Einheit der allgemeinen Formel 1

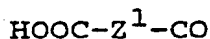


besitzen, in der

R einen einwertigen, gegebenenfalls mit Fluor-, Chlor- oder Brom substituierten C_1 - C_{18} -Kohlenwasserstoffrest oder ein Wasserstoffatom.

a den Wert 0, 1 oder 2,

X einen polycarbonsäurefunktionellen Rest mit der allgemeinen Formel 2



bedeutet, in dem

Z einen einwertigen C_1 - C_{30} -Kohlenwasserstoffrest, der durch nicht benachbarte Sauerstoffatome oder Stickstoffatome oder Gruppen der Formel $-\text{NR}^3$ -, $-\text{CO}-$ oder $-\text{CO}-\text{NR}^4$ - unterbrochen sein kann und zusätzlich noch substituiert sein kann mit Gruppen $-\text{OR}^5$ oder $-\text{NR}_2^6$,

der mit mindestens einer Gruppe Y substituiert ist, welche mit der an Z gebundenen Gruppe $\text{HOOC}-$ über 1 bis 6 Atome verbunden ist,

Z^1 einen zweiwertigen C_1 - C_{30} -Kohlenwasserstoffrest, der durch nicht benachbarte Sauerstoffatome oder Stickstoffatome oder Gruppen der Formel $-\text{NR}^3$ -, $-\text{CO}-$ oder $-\text{CO}-\text{NR}^4$ - unterbrochen sein kann und zusätzlich noch substituiert sein kann mit Gruppen $-\text{OR}^5$ oder $-\text{NR}_2^6$, der mit mindestens einer Gruppe Y substituiert ist, welche mit der an Z gebundenen Gruppe $\text{HOOC}-$ über 1 bis 6 Atome verbunden ist.

Y eine Carboxylgruppe, die frei, in Salzform oder als Carbonsäureanhydrid vorliegt.

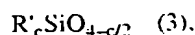
R^1 und R^2 jeweils einen gegebenenfalls mit Fluor-, Chlor- oder Brom substituierten zweiwertigen C_1 - C_{30} -Kohlenwasserstoffrest, der durch nicht benachbarte Sauerstoffatome unterbrochen sein kann.

R^3 , R^4 , R^5 und R^6 jeweils einen gegebenenfalls mit Fluor-, Chlor- oder Brom substituierten C_1 - C_{10} -Alkylrest oder ein Wasserstoffatom und

b den Wert 0 oder ganzzahlige Werte von 1 bis 10 bedeuten.

Durch die besondere Anordnung mindestens zweier Carboxylgruppen pro polycarbonsäurefunktionellem Rest X ist aufgrund des Chelateffekts eine hohe Affinität der polycarbonsäurefunktionellen Polyorganosiloxane zu kationischen Substraten, insbesondere Metallionen gegeben. Daher eignen sich diese insbesondere zur Behandlung von gegerbtem Leder.

Die polycarbonsäurefunktionellen Polyorganosiloxane können Einheiten der allgemeinen Formel 3



enthalten, wobei

R' einen einwertigen, gegebenenfalls mit Fluor-, Chlor- oder Brom substituierten C₁-C₁₈-Kohlenwasserstoffrest, ein Wasserstoffatom, eine Hydroxylgruppe oder einen C₁-C₁₀-Alkoxyrest und

c die Werte 0, 1, 2 oder 3 bedeuten.

Beispiele für Reste R sind Alkylreste, vorzugsweise der Methyl- und Ethylrest; Alkenylreste, vorzugsweise der Vinyl- und der Allylrest; Cycloalkylreste; Arylreste, vorzugsweise der Phenylrest; Alkarylreste und Aralkylreste.

Beispiele für Fluor-, Chlor- oder Brom substituierte C₁-C₁₈-Kohlenwasserstoffreste R sind mit Fluor-, Chlor- oder Bromatomen substituierte Alkylreste, wie der 3,3,3-Trifluor-n-propylrest, der 2,2,2,2',2'-Hexafluoropropylrest und der Heptafluoropropylrest.

Besonders bevorzugt sind die nicht substituierten C₁-C₆-Alkylreste.

Beispiele für R³, R⁴, R⁵ und R⁶ sind vorstehend für R aufgeführt. Vorzugsweise bedeuten die Reste R³ bis R⁶ unabhängig voneinander nicht substituierte C₁-C₆-Alkylreste, insbesondere den Methyl-, Ethyl-, n-Propyl- und iso-Propylrest.

Beispiele für die zweiwertigen Reste R¹ und R² sind Alkylenreste; Alkenylreste; Cycloalkylenreste; Arylenreste, Alkarylenreste und Aralkylenreste.

Besonders bevorzugt sind Alkylenreste mit 2 bis 6 Kohlenstoffatomen.

a hat vorzugsweise den Wert 1.

b hat vorzugsweise den Wert 0 oder die Werte 1, 2 oder 3.

Z kann Alkylenreste, Alkenylreste, Cycloalkylenreste, Arylenreste, Alkarylenreste oder Aralkylenreste bedeuten. Vorzugsweise weist Z 2 bis 18 Kohlenstoffatome, insbesondere 2 bis 10 Kohlenstoffatome auf, wobei die Kohlenstoffatome der Gruppen Y nicht mitgezählt werden. Vorzugsweise ist Z nicht durch Stickstoffatome unterbrochen. Vorzugsweise sind die Gruppen Y über 2 bis 4 Atome verbunden.

Wenn an Z mehr als eine Gruppe Y substituiert sind, sind diese vorzugsweise untereinander und mit der an Z gebundenen Gruppe HOOC- über 1 bis 6 Atome verbunden.

Y liegt vorzugsweise als freie Carbonsäuregruppe vor.

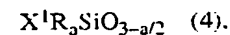
Beispiele und bevorzugte Beispiele für Kohlenwasserstoffreste R sind vorstehend für R aufgeführt. Die bevorzugten Alkoxyreste R weisen 1 bis 4, insbesondere 1 oder 2 Kohlenstoffatome auf.

Bevorzugt sind die polycarbonsäurefunktionellen Polyorganosiloxane, die neben Einheiten der allgemeinen Formel 1 auch Einheiten der allgemeinen Formel 3 aufweisen. Bevorzugt sind kammartige lineare Polydimethylsiloxane, die gegebenenfalls C₁- bis C₃-Alkoxy- oder Hydroxyendgruppen aufweisen.

Vorzugsweise beträgt das Verhältnis der Siloxaneinheiten der allgemeinen Formel 1 zu den Siloxaneinheiten der allgemeinen Formel 3 1:10 bis 30 000, insbesondere 1:20 bis 300. Die Carbonsäuregehalte betragen vorzugsweise 0,001 bis 2 mequiv/g, insbesondere 0,1 bis 1,0 mequiv/g, gemessen als Verbrauch an 1n Natronlauge in ml/g polycarbonsäurefunktionellem Polyorganosiloxan bei der Titration bis zum Neutralpunkt.

Die polycarbonsäurefunktionellen Polyorganosiloxane haben vorzugsweise eine durchschnittliche Viskosität von 50 bis 100 000 mPa · s, insbesondere 100 bis 25 000 mPa · s, bei 25°C.

Die Herstellung der polycarbonsäurefunktionellen Polyorganosiloxane erfolgt bevorzugt durch Umsetzung von aminofunktionellen Polyorganosiloxanen, welche mindestens eine Einheit der allgemeinen Formel 4

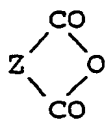
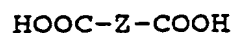


besitzen, in der

X¹ einen aminofunktionellen Rest mit der allgemeinen Formel 5



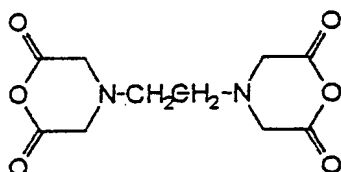
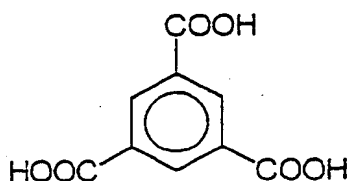
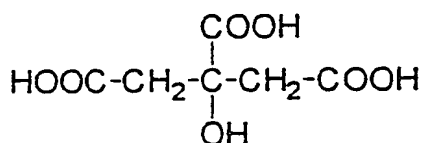
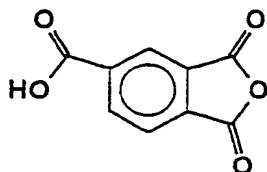
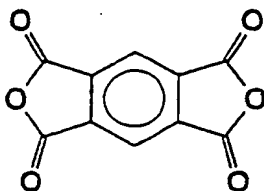
bedeutet, mit polycarbonsäurefunktionellen Verbindungen der allgemeinen Formeln 6 oder 7



wobei Z, R, R¹, R², a und b, die vorstehenden Bedeutungen aufweisen.

Vorzugsweise werden pro Rest X¹ mindestens b + 1 Verbindungen der allgemeinen Formeln 6 oder 7 eingesetzt.

Geeignete Beispiele für Verbindungen der allgemeinen Formeln 6 oder 7, nämlich Polycarbonsäuren und deren Anhydride sind:



Die Herstellung der polycarbonsäurefunktionellen Polyorganosiloxane kann durch Umsetzung in Substanz, Lösung oder Emulsion erfolgen. Falls erwünscht, können anschließend nicht umgesetzte Anhydridgruppen zu den entsprechenden Carbonsäuren hydrolysiert werden.

Wenn das Verfahren in Lösung durchgeführt wird, sind Beispiele für geeignete Lösungsmittel Alkohole, wie Methanol, Ethanol, n-Propanol, iso-Propanol; Ether, wie Dioxan, Tetrahydrofuran, Diethylether, Diethylenglycoldimethylether; chlorierte Kohlenwasserstoffe, wie Dichlormethan, Trichlormethan, Tetrachlormethan, 1,2-Dichlorethan, Trichlorethylen; Kohlenwasserstoffe, wie Pentan, n-Hexan, Hexan-Isomerengemische, Heptan, Oktan, Waschbenzin, Petrolether, Benzol, Toluol, Xylole; Ketone, wie Aceton, Methyl-ethylketon, Methyl-isobutylketon; Schwefelkohlenstoff und Nitrobenzol, oder Gemische dieser Lösungsmittel.

Die Bezeichnung Lösungsmittel bedeutet nicht, daß sich alle Reaktionskomponenten in diesem lösen müssen. Die Reaktion kann auch in einer Suspension oder Emulsion eines oder mehrerer Reaktionspartner durchgeführt werden.

Als Emulgatoren können die für die Herstellung von Emulsionen aminofunktioneller Polyorganosiloxane geeigneten Emulgatoren eingesetzt werden. Derartige Emulgatoren sind beispielsweise in der US-A-5.302.659 (incorporated in this application by reference) beschrieben.

Das Verfahren wird vorzugsweise bei Temperaturen von 20 bis 200°C, besonders bevorzugt 100 bis 170°C durchgeführt.

Zur Lederhydrophobierung sind insbesondere Emulsionen der polycarbonsäurefunktionellen Polyorganosiloxane geeignet, wobei die Carboxylgruppen sowohl als freie Säure als auch in partieller oder vollständiger Salzform, beispielsweise als Alkalimetallsalze wie Natrium- oder Kaliumsalze, als Ammoniumsalze oder als Aminsalze, vorliegen kann.

Die erfindungsgemäßen Silicone eignen sich weiterhin als Haftvermittler, zum Komplexieren von Schwermetallen, als Bestandteil von Polituren, Kosmetika, zur Haarbehandlung, zur Ausrüstung von Textilien und Fasern und insbesondere

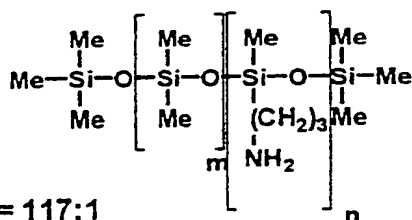
zur Behandlung von Leder. Die Anwendung kann in Substanz, in Lösung oder als Emulsion erfolgen.
In den nachfolgenden Beispielen sind, falls jeweils nicht anders angegeben,

- a) alle Mengenangaben auf das Gewicht bezogen;
 - b) alle Drücke 0,10 MPa (abs.);
 - c) alle Temperaturen 20°C
 - d) die Abkürzungen verwendet:
- Me = Methylgruppe.

Beispiele

Herstellung von aminopropylfunktionellen Siliconölen (AÖ1 und AÖ2)

Ein Gemisch aus OH-endständigem Polydimethylsiloxan mit einer Viskosität von ca. 70 mPas bei 25°C, Hexamethyldisiloxan, Aminopropyldiethoxymethylsilan und einer Lösung von Benzyltrimethylammoniumhydroxyd in Methanol wird unter Stickstoff und Rühren bei 80°C äquilibriert. Dann wird das quaternäre Ammoniumhydroxyd durch Erwärmen auf 150°C bei 13 hPa (abs.) unwirksam gemacht und gleichzeitig das Organopolysiloxan von unter diesen Bedingungen siedenden Bestandteilen befreit. Die so erhaltenen Organopolysiloxane AÖ1 und AÖ2 haben eine Viskosität von 186 und 223 mPas bei 25°C und einen titrierbaren Amingehalt von 0,12 und 0,24 ml 1N HCl/g Substanz. Die resultierenden Strukturen werden durch folgende durchschnittliche Formeln repräsentiert die sich aus dem Verhältnis der Siloxanrohstoffe in der Herstellung ergeben:



AÖ1: m:n = 117:1

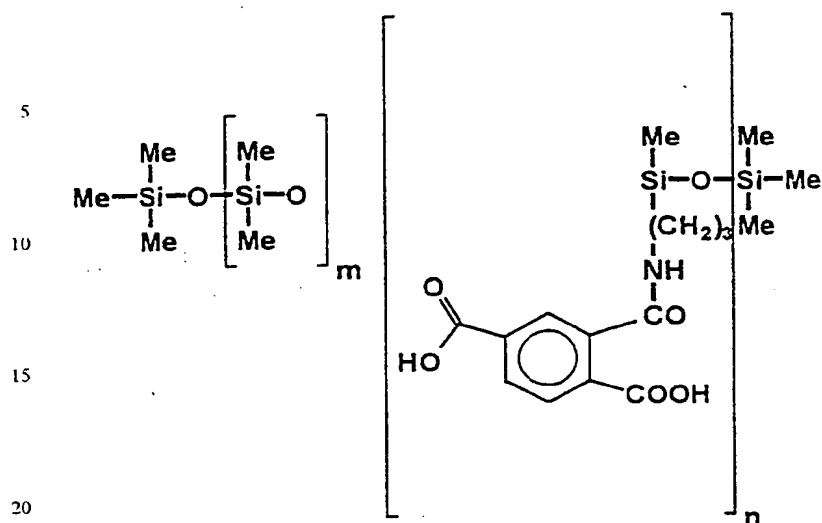
m+n = 118

AÖ2: m:n = 128:2

m+n = 130

Umsetzung mit cyclischem Tricarbonsäureanhydrid

AÖ1 und AÖ2 werden unter Stickstoff und Rühren bei 150°C mit einer zum Stickstoffgehalt äquimolaren Menge an Benzoltricarbonsäureanhydrid zu den anidodicarbonsäurefunktionellen Siliconen DCAÖ1 und DCAÖ2 umgesetzt. Die resultierenden Strukturen werden durch folgende durchschnittliche Formeln repräsentiert:



DCAÖ1: $m:n = 117:1$

$m+n = 118$

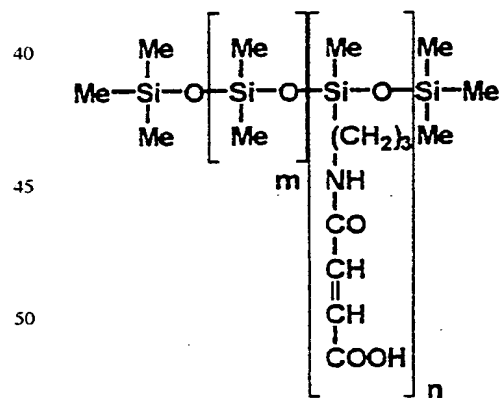
DCAÖ1: $m:n = 128:2$

$m+n = 130$

Vergleichsbeispiele

Umsetzung mit cyclischem Dicarbonsäureanhydrid

AÖ1 und AÖ2 werden unter Stickstoff und Rühren bei 80°C mit einer zum Stickstoffgehalt äquimolaren Menge an Maleinsäureanhydrid zu den amidomonocarbonsäurefunktionellen Siliconen MCAÖ1 und MCAÖ2 umgesetzt. Die resultierenden Strukturen werden durch folgende durchschnittliche Formeln repräsentiert:



MCAÖ1: $m:n = 117:1$

$m+n = 118$

MCAÖ1: $m:n = 128:2$

$m+n = 130$

Anwendungstechnischer Vergleich

a) Wasseraufnahme

Es wird der Hydrophobieeffekt der amidofunktionellen Silicone auf Leder bestimmt. Dazu werden gewogene 6 cm×6 cm große Lederstücke mit 6 Gew.-% des Organopolysiloxans gelöst in 800 ml Petrolether 2 Stunden in einem

500 ml Schraubdeckelglas unter mechanischer Einwirkung von Vollglaskugeln geschüttelt. Die imprägnierten Lederstücke werden bei 50°C getrocknet.

Das erneut gewogene, trockene Leder wird eine Stunde in 150 g Wasser gelagert und die Wasseraufnahme nach Entfernung anhaftender Wassertropfen durch Wägung bestimmt. Die Angabe der Wasseraufnahme erfolgt in % bezogen auf das trockene, imprägnierte Leder.

Organofunktionelles Silicon	Wasseraufnahme
-----------------------------	----------------

MCAÖ 1	81%
MCAÖ 2	65%
DCAÖ 1	50%
DCAÖ 2	47%

Amidocarboxylsiliconöle mit mindestens 2 freien Carboxylgruppen pro Seitenkette zeigen im Wasseraufnahmetest deutlich bessere Hydrophobierwirkung als solche mit nur einer freien Carboxylgruppe.

b) Bally-Test

Die Öle wurden als 3%ige Lösungen in MiBK auf Testleder aufgebracht. Nach dem Konditionieren wurden die Proben am Bally-Penetrometer bei 15% Stauchung und 50 Knickungen/Minute getestet. Die Werte beziehen sich auf die Durchtrittszeit von Wasser durch das Leder.

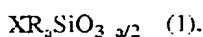
Organofunktionelles Silicon	Durchtrittszeit
-----------------------------	-----------------

MCAÖ 1	7 min.
MCAÖ 2	10 min.
DCAÖ 1	24 min.
DCAÖ 2	34 min.

Amidocarboxylsiliconöle mit mindestens 2 freien Carboxylgruppen pro Seitenkette zeigen im Ballytest deutlich bessere Hydrophobierwirkung als solche mit nur einer freien Carboxylgruppe.

Patentansprüche

1. Polycarbonsäurefunktionelle Polyorganosiloxane, welche mindestens eine Einheit der allgemeinen Formel 1.

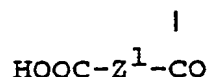
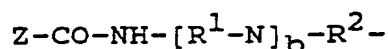


besitzen, in der

R einen einwertigen, gegebenenfalls mit Fluor-, Chlor- oder Brom substituierten C_1 - C_{18} -Kohlenwasserstoffrest oder ein Wasserstoffatom.

a den Wert 0, 1 oder 2,

X einen polycarbonsäurefunktionellen Rest mit der allgemeinen Formel 2



bedeutet, in dem

Z einen einwertigen C_1 - C_{30} -Kohlenwasserstoffrest, der durch nicht benachbarte Sauerstoffatome oder Stickstoffatome oder Gruppen der Formel $-\text{NR}^3$ -, $-\text{CO}-$ oder $-\text{CO}-\text{NR}^4$ - unterbrochen sein kann und zusätzlich noch substituiert sein kann mit Gruppen $-\text{OR}^5$ oder $-\text{NR}_2^6$, der mit mindestens einer Gruppe Y substituiert ist, welche mit der an Z gebundenen Gruppe $\text{HOOC}-$ über 1 bis 6 Atome verbunden ist,

Z^1 einen zweiwertigen C_1 - C_{30} -Kohlenwasserstoffrest, der durch nicht benachbarte Sauerstoffatome oder Stickstoffatome oder Gruppen der Formel $-\text{NR}^3$ -, $-\text{CO}-$ oder $-\text{CO}-\text{NR}^4$ - unterbrochen sein kann und zusätzlich noch substituiert sein kann mit Gruppen $-\text{OR}^5$ oder $-\text{NR}_2^6$, der mit mindestens einer Gruppe Y substituiert ist, welche mit der an Z gebundenen Gruppe $\text{HOOC}-$ über 1 bis 6 Atome verbunden ist,

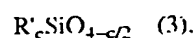
Y eine Carboxylgruppe, die frei, in Salzform oder als Carbonsäureanhydrid vorliegt,

R^1 und R^2 jeweils einen gegebenenfalls mit Fluor-, Chlor- oder Brom substituierten zweiwertigen C_1 - C_{30} -Kohlenwasserstoffrest, der durch nicht benachbarte Sauerstoffatome unterbrochen sein kann,

R^3 , R^4 , R^5 und R^6 jeweils einen gegebenenfalls mit Fluor-, Chlor- oder Brom substituierten C_1 - C_{10} -Alkylrest oder ein Wasserstoffatom und

b den Wert 0 oder ganzzahlige Werte von 1 bis 10 bedeuten.

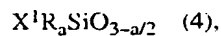
2. Polycarbonsäurefunktionelle Polyorganosiloxane nach Anspruch 1, welche Einheiten der allgemeinen Formel 3



enthalten, wobei

R' einen einwertigen, gegebenenfalls mit Fluor-, Chlor- oder Brom substituierten C₁-C₁₈-Kohlenwasserstoffrest, ein Wasserstoffatom, eine Hydroxylgruppe oder einen C₁-C₁₀-Alkoxyrest und c die Werte 0, 1, 2 oder 3 bedeuten.

3. Verfahren zur Herstellung der polycarbonsäurefunktionellen Polyorganosiloxane gemäß Anspruch 1, bei dem aminofunktionelle Polyorganosiloxane, welche mindestens eine Einheit der allgemeinen Formel 4

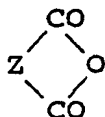
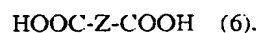


besitzen, in der

X¹ einen aminofunktionellen Rest mit der allgemeinen Formel 5



bedeutet, mit polycarbonsäurefunktionellen Verbindungen der allgemeinen Formeln 6 oder 7



(7),

umgesetzt werden, wobei Z, R, R¹, R², a und b, die vorstehenden Bedeutungen aufweisen.

4. Verwendung der polycarbonsäurefunktionellen Polyorganosiloxane nach Anspruch 1 zur Lederhydrophobierung, als Haftvermittler, zum Komplexieren von Schwermetallen, als Bestandteil von Polituren, Kosmetika, zur Haarbehandlung und zur Ausrüstung von Textilien und Fasern.